

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-112020

(43)Date of publication of application : 15.04.2003

(51)Int.Cl.

B01D 71/02
B01D 53/22
H01M 8/06
// C01B 3/56

(21)Application number : 2001-306598

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 02.10.2001

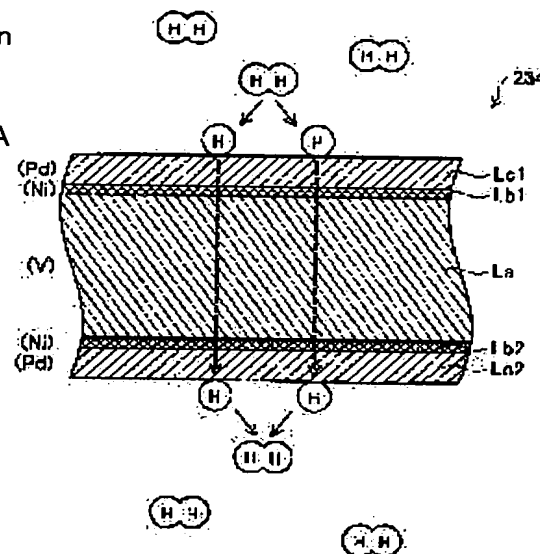
(72)Inventor : ITO NAOKI
IIJIMA MASAHIKO

(54) HYDROGEN PERMEABLE MEMBRANE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technique capable of suppressing lowering of the hydrogen permeability of a hydrogen permeable membrane due to diffusion between metals.

SOLUTION: A hydrogen permeable membrane 234 is provided which comprises a metallic base layer La comprising a group VA element, two metallic intermediate layers Lb1, Lb2 separately formed on both faces of the metallic base layer La and comprising an element selected from Ni and Co, and two metallic coating layers Lc1, Lc2 separately formed on the metallic base layer— free faces of the two metallic intermediate layers and comprising Pd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The metal base layer which is the hydrogen permeable film which makes hydrogen penetrate alternatively, and contains VA group element, With the metal interlayer containing the element which was formed at least in one side of the two fields of said metal base layer, and was chosen from the inside of nickel (nickel) and Co (cobalt) The hydrogen permeable film characterized by having the metallic-coating layer which is formed in the field in which said metal base layer is not formed between two fields of said metal middle class, and contains Pd (palladium).

[Claim 2] It is the hydrogen permeable film with which said metallic-coating layer is formed in the field in which said metal base layer of said two metal middle class is not formed, respectively by being a hydrogen permeable film according to claim 1, and forming said metal middle class in the both sides of said two fields of said metal base layer, respectively.

[Claim 3] It is a hydrogen permeable film containing said selection element more than a solid-solution limit [in / near the interface with said metal interlayer / at least / it is a hydrogen permeable film according to claim 1, and / in said metal base layer / the service temperature of said hydrogen permeable film].

[Claim 4] It is the hydrogen permeable film with which it is a hydrogen permeable film according to claim 3, and said metal base layer contains said selection element by almost uniform concentration distribution along the thickness direction.

[Claim 5] It is the hydrogen permeable film with which it is a hydrogen permeable film according to claim 3, and said metal base layer contains said selection element only near an interface with said metal interlayer.

[Claim 6] It is a hydrogen permeable film containing said VA group element more than a solid-solution limit [in / near the interface with said metal base layer / at least / it is a hydrogen permeable film according to claim 1, and / in said metal middle class / the service temperature of said hydrogen permeable film].

[Claim 7] It is the hydrogen permeable film said whose VA group element it is a hydrogen permeable film according to claim 1, and is V (vanadium).

[Claim 8] The process for which the metal base layer which is the approach of manufacturing the hydrogen permeable film which makes hydrogen penetrating alternatively, and contains (a) VA group element is prepared, (b) The process which forms the metal interlayer containing the element chosen at least as one side of the two fields of said metal base layer from the inside of nickel (nickel) and Co (cobalt), (c) The manufacture approach characterized by having the process which forms the metallic-coating layer containing Pd (palladium) in the field in which said metal base layer is not formed between two fields of said metal middle class.

[Claim 9] It is the manufacture approach including the process at which it is the manufacture approach according to claim 8, and said process (c) forms said metallic-coating layer in the field in which said metal base layer of said two metal interlayers is not formed including the process at which said process (b) forms said metal interlayer in the both sides of said two fields of said metal base layer, respectively, respectively.

[Claim 10] It is the manufacture approach including the process at which it is the manufacture approach according to claim 8, and said process (b) heat-treats the group by which said metal interlayer was formed on said metal base layer at the temperature more than the service temperature of said hydrogen permeable film.

[Claim 11] Said metal base layer which is the manufacture approach according to claim 8, and is prepared in said process (a) is the manufacture approach which contains said selection element by almost uniform concentration distribution along the thickness direction.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a hydrogen permeable film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fuel cell system is equipped with a fuel cell, the fuel gas feed zone which supplies the fuel gas which contains hydrogen gas in a fuel cell, and the oxidation gas supply section which supplies the oxidation gas which contains oxygen gas in a fuel cell. There are the approach of supplying the stored hydrogen gas directly and the approach of manufacturing and supplying hydrogen gas from hydrocarbon system compounds, such as a methanol, as supply approach of fuel gas. In adopting the latter approach, it equips the fuel gas feed zone with the reforming section for reforming a hydrocarbon system compound to hydrogen gas.

[0003] In the reforming department, other gas is usually generated with hydrogen gas. For this reason, in a fuel gas feed zone, in order to extract hydrogen gas from the mixed gas generated in the reforming section, a hydrogen permeable film may be used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In JP,11-276866,A, the hydrogen permeable film with which Pd (palladium) enveloping layer was formed in both sides of V (vanadium) base layer is indicated. However, in this hydrogen permeable film, there was a problem that hydrogen permeability ability will fall, by the counter diffusion of V and Pd.

[0005] Moreover, at JP,7-185277,A, it is SiO₂ between V base layer and Pd enveloping layer. The hydrogen permeable film between which the interlayer was made to intervene is indicated. Diffusion between V and Pd can be reduced in this hydrogen permeable film. However, ceramic interlayers, such as SiO₂, had the problem that hydrogen permeability ability was low.

[0006] This invention is made in order to solve an above-mentioned technical problem, and it aims at offering the technique in which the fall of the hydrogen permeation property by diffusion between the metals of a hydrogen permeable film can be reduced.

[0007]

[The means for solving a technical problem, and its operation and effectiveness] In order to solve a part of above-mentioned technical problem [at least], the equipment of this invention The metal base layer which is the hydrogen permeable film which makes hydrogen penetrate alternatively, and contains VA group element, With the metal interlayer containing the element which was formed at least in one side of the two fields of said metal base layer, and was chosen from the inside of nickel (nickel) and Co (cobalt) It is formed in the field in which said metal base layer is not formed between two fields of said metal middle class, and is characterized by having a metallic-coating layer containing Pd (palladium).

[0008] Said metal middle class is formed in the both sides of said two fields of said metal base layer, respectively, and said metallic-coating layer may be made to be formed here in the field in which said metal base layer of said two metal middle class is not formed, respectively.

[0009] In addition, "VA group" is also called "five groups."

[0010] An above-mentioned metal base layer and an above-mentioned metal interlayer have the solid-solution limit mutually in the service temperature of a hydrogen permeable film. For this reason, diffusion between the metal base layers and metallic-coating layers which could control the counter diffusion between a metal base layer and the metal middle class, consequently minded the metal middle class can be reduced. Therefore, it becomes possible to reduce the fall of the hydrogen permeation property by diffusion between the metals of a hydrogen permeable film.

[0011] As for said metal base layer, in above equipment, it is desirable that said selection element more than the solid-solution limit in the service temperature of said hydrogen permeable film is included near the interface with said metal interlayer at least.

[0012] Here, a "solid-solution limit" means the maximum concentration (saturated concentration) of the 2nd element which can be added in a certain temperature in the solid-state which consists of the 1st element, and solid-solution limits differ according to temperature and the class of two elements.

[0013] When the selection element is spread as mentioned above in a metal base layer, it can control that a selection element is spread in a metal base layer by use after a hydrogen permeable film. For this reason, it becomes possible to control that hydrogen permeability ability falls with time.

[0014] In addition, said metal base layer may contain said selection element by almost uniform concentration distribution along the thickness direction, and may contain said selection element only near the interface with said metal interlayer. Here, almost uniform concentration distribution means the distribution to which the concentration value of the selection element in each field in a metal base layer turns into about 90% or more of the greatest concentration value along the thickness direction.

[0015] As for said metal middle class, in above equipment, it is desirable that said VA group element more than the solid-solution limit in the service temperature of said hydrogen permeable film is included near the interface with said metal base layer at least.

[0016] When VA group element is spread as mentioned above in a metal interlayer, it can control that VA group element is spread in a metal interlayer by use after a hydrogen permeable film. For this reason, it becomes possible to control that hydrogen permeability ability falls with time.

[0017] In addition, as for said VA group element, it is desirable that it is V (vanadium). It is also possible to replace with this and to use Nb (niobium) and Ta (tantalum).

[0018] The process for which the metal base layer which the approach of this invention is an approach of manufacturing the hydrogen permeable film which makes hydrogen penetrating alternatively, and contains (a) VA group element is prepared, (b) The process which forms the metal interlayer containing the element chosen at least as one side of the two fields of said metal base layer from the inside of nickel (nickel) and Co (cobalt), (c) It is characterized by having the process which forms the metallic-coating layer containing Pd (palladium) in the field in which said metal base layer is not formed between two fields of said metal middle class.

[0019] Here, said process (b) may include the process at which said process (c) forms said metallic-coating layer in the field in which said metal base layer of said two metal interlayers is not formed, respectively including the process which forms said metal interlayer in the both sides of said two fields of said metal base layer, respectively.

[0020] If this approach is adopted, the hydrogen permeable film which is equipment of this invention can be manufactured.

[0021] As for said process (b), in the above-mentioned approach, it is desirable to include the process which heat-treats the group by which said metal interlayer was formed on said metal base layer at the temperature more than the service temperature of said hydrogen permeable film.

[0022] If it carries out like this, a metal base layer will contain the selection element more than the solid-solution limit in the service temperature of a hydrogen permeable film near the interface with a metal interlayer at least. Moreover, the metal middle class will contain VA group element more than the solid-solution limit in the service temperature of a hydrogen permeable film near the interface with a metal base layer at least. Therefore, in case a hydrogen permeable film is used, while being able to control that a selection element is spread in a metal base layer, it can control that VA group element is spread in a metal interlayer. For this reason, it becomes possible to control that hydrogen permeability ability falls with time.

[0023] Or you may make it said metal base layer prepared in said process (a) contain said selection element by almost uniform concentration distribution along the thickness direction in the above-mentioned approach.

[0024] If such a metal base layer is prepared, in case a hydrogen permeable film will be used, it becomes possible to control that a selection element is spread, consequently hydrogen permeability ability falls with time into a metal base layer.

[0025]

[Other modes of invention] This invention is realizable in various modes, such as equipments, such as a fuel cell system which used the hydrogen permeable film, and a mobile in which this fuel cell system was carried, and a hydrogen refiner using a hydrogen permeable film.

[0026]

[Embodiment of the Invention] A. Explain the gestalt of fuel cell system; next operation of this invention. Drawing 1 is the explanatory view showing the outline configuration of the fuel cell system in the operation gestalt of this invention. This fuel cell system is equipped with a fuel cell 100, the fuel gas feed zone 200 which supplies the fuel gas which contains hydrogen gas in a fuel cell, and the oxidation gas supply section 300 which supplies the oxidation gas which contains oxygen gas in a fuel cell. In addition, a fuel cell 100 is comparatively small and is a fuel cell of the solid-state macromolecule mold which is excellent in generating efficiency.

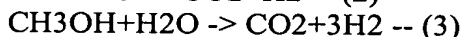
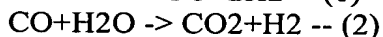
[0027] The fuel gas feed zone 200 (drawing 1) generates the fuel gas containing hydrogen gas, and supplies it to a fuel cell 100. The fuel gas feed zone 200 is equipped with the raw material tank 212, a water tank 214, two evaporators 222,224, fuel gas generation sections 230, combustion sections 240, and condensers 250. In addition, the methanol is stored in the raw material tank 212.

[0028] The 1st evaporator 222 evaporates the mixed liquor introduced from the raw material tank 212 and the water tank 214, and supplies the mixed gas (it is hereafter called "material gas") of a raw material and water to the fuel gas generation section 230. The 2nd evaporator 224 evaporates the water introduced from the water tank 214, and supplies a steam to the fuel gas generation section 230.

[0029] The fuel gas generation section 230 is equipped with the reforming section 232, a hydrogen permeable film 234, and the extract section 236. Drawing 2 is the explanatory view showing an example of the fuel gas generation section 230. The fuel gas generation section 230 is unified and the hydrogen permeable film 234 is inserted into the reforming section 232 and the extract section 236 so that it may illustrate. Material gas is supplied to the reforming section 232 from the 1st evaporator 222, and the steam is supplied to the extract section 236 from the 2nd evaporator 224.

[0030] The reforming section 232 is supporting the catalyst which advances a reforming reaction. As a catalyst, a CuO-ZnO system catalyst and a Cu-ZnO system catalyst can be used, for example. In the reforming section 232, the chemical reaction (reforming reaction) shown in the following formula (1) and a formula (2) carries out sequential advance, and the mixed gas containing hydrogen gas is generated. And in the whole reforming section, the reforming reaction shown in a formula (3) advances.

[0031]



[0032] A hydrogen permeable film 234 separates hydrogen gas from the mixed gas (namely, material gas, carbon monoxide gas, choke damp, hydrogen gas, etc.) contained in the reforming section 232 interior by making hydrogen gas penetrate alternatively. In addition, about a hydrogen permeable film 234, it mentions later further.

[0033] The extract section 236 promotes transparency of the hydrogen gas in a hydrogen permeable film 234 using the supplied steam. That is, the hydrogen gas generated in the reforming section 232 penetrates a hydrogen permeable film 234 according to the hydrogen content pressure deficit of the reforming section 232 and the extract section 236. So, with this operation gestalt, the hydrogen partial pressure of the extract section 236 is set as the extract section 236 by carrying out sequential supply of the steam lower than the hydrogen partial pressure of the reforming section 232.

[0034] Moreover, with this operation gestalt, the total pressure of the extract section 236 is set up more highly than the total pressure of the reforming section 232. This is for making it carbon monoxide gas not mix into the fuel gas obtained in the extract section 236. That is, if carbon monoxide gas is mixing into fuel gas, the catalyst in a fuel cell 100 will carry out poisoning by carbon monoxide gas, and the stable electrochemical reaction will be checked. However, if the total pressure of the extract section 236 and the reforming section 232 is set up as mentioned above, even when a pinhole exists in a hydrogen permeable film 234, it can control that the carbon monoxide gas of the reforming section 232 interior leaks to the extract section 236. Moreover, the leaking steam can be used for a reforming reaction (formula (3)) if a steam leaks to the reforming section 232 from the extract section 236 through the pinhole of a hydrogen permeable film 234. In addition, when a pinhole does not exist in a hydrogen permeable film 234, it is desirable to set up the total pressure of the reforming section 232 more highly than the total pressure of the extract section 236, and to raise the separation efficiency of hydrogen gas.

[0035] Furthermore, with this operation gestalt, as shown in drawing 2 , material gas and a steam are flowing within the reforming section 232 and the extract section 236, so that it may counter. The hydrogen partial pressure in the reforming section 232 is as high as the downstream to which the reforming reaction is advancing. On the other hand, the hydrogen partial pressure in the extract section 236 has the extract of

hydrogen gas as low as the upstream which is seldom advancing. In making the flow of material gas and a steam counter as shown in drawing 2, the downstream part of the reforming section 232 adjoins the upstream part of the extract section 236 through a hydrogen permeable film 234. Since the hydrogen content pressure deficit in the downstream part (namely, upstream part of the extract section 236) of the reforming section 232 becomes quite large at this time, hydrogen gas is efficiently separable.

[0036] The non-penetrated gas (namely, gas which did not penetrate a hydrogen permeable film 234) discharged from the reforming section 232 oxidizes in the combustion section 240 (drawing 1). Carbon monoxide gas oxidizes and turns into choke damp, and hydrogen gas oxidizes and, specifically, becomes a steam. Thereby, emission to the atmospheric air of the carbon monoxide gas contained in non-penetrated gas can be prevented.

[0037] The fuel gas discharged from the extract section 236 is supplied to a condenser 250. A condenser 250 supplies fuel gas to a fuel cell 100, after condensing and removing the steam contained in fuel gas. In addition, the water of condensation obtained with a condenser 250 is returned to a water tank 214.

[0038] The oxidization gas supply section 300 (drawing 1) is equipped with the blower 310, and supplies the oxidization gas (air) containing oxygen gas to a fuel cell 100.

[0039] A fuel cell 100 is generated using the fuel gas supplied from the fuel gas feed zone 200, and the oxidation gas supplied from the oxidation gas supply section.

[0040] B. hydrogen permeable film: -- structure [of a B-1. hydrogen permeable film]: -- drawing 3 is the explanatory view showing typically the cross section of the hydrogen permeable film 234 shown in drawing 1. The hydrogen permeable film 234 has 5 layer structure so that it may illustrate. Specifically, the hydrogen permeable film is equipped with one metal base layer La, two metal interlayers Lb1 and Lb2 formed in both sides of a metal base layer, and two metallic-coating layers Lc1 and Lc2 formed in each metal interlayer's external surface. In addition, a metal base layer, a metal interlayer, and a metallic-coating layer are formed, respectively by the thickness of about 20 micrometers, about 0.1 micrometers, and about 0.3 micrometers.

[0041] The metal base layer La contains VA group element. As a VA group element, V (vanadium), and Nb (niobium) and Ta (tantalum) can be used. The metal middle class Lb1 and Lb2 contains the element chosen from the inside of nickel (nickel) and Co (cobalt). The metallic-coating layers Lc1 and Lc2 contain Pd (palladium).

[0042] Below, the case where the metal base layer La consists of V, the metal interlayers Lb1 and Lb2 consist of nickel, and the metallic-coating layers Lc1 and Lc2 consist of Pd is explained to an example.

[0043] The hydrogen content child is considered to penetrate a hydrogen permeable film 234 in the process as shown in drawing 3. That is, a hydrogen content child dissociates to two hydrogen atoms in the 1st Pd enveloping layer Lc1 first. The dissociated hydrogen atom carries out the sequential transparency of each class Lc1, Lb1, La, Lb2, and Lc2. And two transmitted hydrogen atoms are recombined in the 2nd Pd enveloping layer Lc2, and turn into a hydrogen content child.

[0044] Pd which constitutes the metallic-coating layers Lc1 and Lc2 has the function to make hydrogen penetrate while having the catalyst function to promote dissociation and recombination of hydrogen, so that this explanation may show. Moreover, nickel which constitutes the metal middle class Lb1 and Lb2, and V which constitutes the metal base layer La have the function to make hydrogen penetrate. In addition, the hydrogen permeability ability of V is considerably superior to the hydrogen permeability ability of Pd.

[0045] By the way, in using the conventional hydrogen permeable film, i.e., the hydrogen permeable film with which Pd enveloping layer was formed in both sides of V base layer, as mentioned above, when V and Pd are spread mutually gradually, there is a problem that the hydrogen permeability ability of a hydrogen permeable film will fall with time. Moreover, although diffusion between V and Pd can be reduced when using the hydrogen permeable film with which the ceramic interlayer was formed between V base layer and Pd enveloping layer, there is a problem that the hydrogen permeability ability of a hydrogen permeable film becomes low. This is for a ceramic interlayer making only the hydrogen of a molecule condition penetrate. That is, before hydrogen penetrates a ceramic interlayer, it once recombines, and after penetrating, it is necessary to dissociate again. Furthermore, when joining a ceramic and a metal, while manufacture is comparatively difficult, there is also a problem of being easy to generate a crack etc. in a hydrogen permeable film by difference of coefficient of thermal expansion.

[0046] Then, the nickel interlayers Lb1 and Lb2 are made to intervene with this operation gestalt, between V base layer La and the Pd enveloping layers Lc1 and Lc2, as shown in drawing 3.

[0047] V and nickel which constitute a base layer and an interlayer have a solid-solution limit mutually below at a certain temperature (about 700- about 1000 degrees C). That is, whenever [dissolution / of nickel

to the inside of V base layer] is restricted, and also whenever [dissolution / of V to the inside of nickel interlayer] is restricted. For this reason, the counter diffusion of V and nickel is controlled.

[0048] In addition, a "solid-solution limit" means the maximum concentration (saturated concentration) of the 2nd element which can be added in the solid-state which consists of the 1st element in a certain temperature. a solid-solution limit is looked like [temperature and the class of two elements], and responds and differs from them.

[0049] nickel and Pd which constitute an interlayer and an enveloping layer are diffused to some extent mutually. However, nickel has like Pd the catalyst function to promote dissociation and recombination of hydrogen, with the function to make hydrogen penetrate. For this reason, hydrogen permeability ability seldom falls by the counter diffusion of nickel and Pd.

[0050] In addition, when V and Pd are joined, it is reported that diffusion into Pd of V accelerates under hydrogen existence (Journal of Membrane Science 107 and pp 147-153 (1995)). However, nickel interlayer is made to intervene between V base layer and Pd enveloping layer with this operation gestalt. For this reason, diffusion into Pd enveloping layer which minded nickel interlayer of V under hydrogen existence is controlled considerably. On the other hand, since nickel and Pd are diffused to some extent mutually, diffusion into V base layer through nickel middle class of Pd may take place. However, since this diffusion is comparatively small, it is thought that the hydrogen permeability ability of a hydrogen permeable film seldom falls.

[0051] Thus, if nickel middle class is made to intervene between V base layer and Pd enveloping layer, diffusion between V base layers and Pd enveloping layers which could control the counter diffusion between V base layer and nickel middle class, consequently minded nickel middle class can be reduced. Therefore, it becomes possible to reduce the fall of the hydrogen permeation property by diffusion between the metals of a hydrogen permeable film.

[0052] As mentioned above, the solid-solution limits of V and nickel differ according to temperature. Specifically, a solid-solution limit becomes so large that temperature becomes high. A hydrogen permeable film is used in many cases at comparatively high temperature (for example, about 300- about 500 degrees C). For this reason, if use of a hydrogen permeable film is started, according to that service temperature, the counter diffusion of V and nickel will happen and the hydrogen permeability ability of a hydrogen permeable film will change with time (fall). For this reason, before starting use of a hydrogen permeable film, as for V base layer, it is desirable that it is in the condition which contained nickel more than the solid-solution limit (saturated concentration) in service temperature near the interface with nickel interlayer.

[0053] Drawing 4 is the explanatory view showing typically nickel concentration distribution [/ near the interface of V base layer and nickel interlayer].

[0054] Drawing 4 (A) shows nickel concentration distribution in temperature T1 (almost ordinary temperature). Since the solid-solution limit C1 to the inside of V of nickel in temperature T1 is quite low, it has seldom diffused nickel in V base layer at temperature T1.

[0055] Drawing 4 (B) shows nickel concentration distribution in temperature T2 (service temperature: of a hydrogen permeable film, for example, about 400 degrees C). The solid-solution limit C2 to the inside of V of nickel in temperature T2 is larger than the solid-solution limit C1 in temperature T1. For this reason, comparatively many nickel in V base layer is diffused.

[0056] Drawing 4 (C) shows nickel concentration distribution in temperature T3 (temperature: higher than the service temperature of a hydrogen permeable film, for example, about 500 degrees C). The solid-solution limit C3 in temperature T3 is larger than the solid-solution limit C2 in temperature T2. For this reason, most nickel in V base layer is diffused.

[0057] In addition, drawing 4 (A) - (C) shows a comparatively short period and the distribution when heat-treating for the hydrogen permeable film by each temperature T1 - T3. Here, heat treatment means heat treatment of a wide sense, and the processing placed during the predetermined period in ordinary temperature is also included. nickel concentration near the interface is almost equal to solid-solution limits C1-C3 in V base layer. And nickel concentration distribution in V base layer is becoming small gradually along the thickness direction. That is, V base layer contains nickel only near the interface. However, a hydrogen permeable film is considered that nickel concentration distribution long to infinity at each temperature T1 - T3 which met in the thickness direction in V base layer when carrying out period heat treatment serves as homogeneity mostly by concentration almost equal to each solid-solution limits C1-C3 as the alternate long and short dash line in drawing shows.

[0058] As shown in drawing 4 (B) and (C), if it heat-treats by the temperature T2 more than the service temperature of a hydrogen permeable film, and T3, V base layer will be in the condition that nickel more

than the solid-solution limit (saturated concentration) in service temperature was included, near the interface with nickel interlayer beforehand, so that the above-mentioned explanation may show. If it carries out like this, since it can control that nickel is further spread in V base layer after the beginning of using of a hydrogen permeable film, it becomes possible to control that the hydrogen permeability ability of a hydrogen permeable film falls with time.

[0059] In addition, in drawing 4, although nickel concentration distribution [/ near the interface of V base layer and nickel interlayer] was explained, the same is said of V concentration distribution. That is, before the beginning of using of a hydrogen permeable film, if nickel middle class contains V more than the solid-solution limit (saturated concentration) in service temperature near the interface with V base layer, he will become possible [controlling the fall of the hydrogen permeability ability after the beginning of using with time].

[0060] B-2. The manufacture approach of a hydrogen permeable film : drawing 5 is a flow chart which shows the 1st production procedure of a hydrogen permeable film. At step S101, the base layer (foil) which consists of V is prepared. V base layer is etched with an alkali solution, and impurities, such as an oxide film formed in the front face, are removed. If it does in this way, the fall of the hydrogen permeability ability of the hydrogen permeable film resulting from an impurity remaining can be reduced. Two interlayers who consist of nickel are formed in both sides of V base layer at step S102. nickel interlayer can form by for example, non-electric-field plating and electroplating. At step S103, two enveloping layers which consist of Pd are formed in each nickel interlayer's external surface. Pd enveloping layer can be formed by for example, non-electric-field plating and electroplating. If it does in this way, the hydrogen permeable film which has nickel concentration distribution as shown in drawing 4 (A) will be formed.

[0061] Drawing 6 is a flow chart which shows the 2nd production procedure of a hydrogen permeable film. In addition, steps S201, S202, and S204 of drawing 6 are the same as steps S101, S102, and S103 of drawing 5. At step S203, where nickel interlayer is formed in both sides of V base layer, heat treatment is performed. In nitrogen-gas-atmosphere mind, it is the temperature more than the service temperature of a hydrogen permeable film, and, specifically, heat treatment is carried out. In addition, the temperature of heat treatment is set up more highly [about 0 - 100 degrees C of abbreviation] than service temperature, and the time amount of heat treatment is set up in about 24 hours. Thereby, near the interface in V base layer, nickel is spread to the solid-solution limit in heat treatment temperature. If it carries out like this, the hydrogen permeable film which has nickel concentration distribution as shown in drawing 4 (B) and (C) will be formed.

[0062] Drawing 7 is a flow chart which shows the 3rd production procedure of a hydrogen permeable film. In addition, steps S302 and S303 of drawing 7 are the same as steps S102 and S103 of drawing 5. At step S301, V alloy base layer (foil) containing nickel more than the solid-solution limit in the service temperature of a hydrogen permeable film is prepared in V. In addition, V alloy base layer can be easily obtained by quenching, after heating to the temperature of for example, an alloy proper, and rolling out. Thus, V alloy in the condition of having dissolved can be obtained by quenching, without nickel depositing in V. If it carries out like this, the hydrogen permeable film containing V alloy base layer which has nickel concentration distribution as shown in drawing 4 (B) and (C) with an alternate long and short dash line, i.e., V alloy base layer which has almost uniform nickel concentration distribution along the thickness direction, will be formed. Here, almost uniform nickel concentration distribution means the distribution to which nickel concentration value in each field in a base layer turns into about 90% or more of the greatest nickel concentration value along the thickness direction.

[0063] in addition, in drawing 6, heat treatment is carried out, after forming nickel interlayer -- **** (step S203) -- after forming nickel interlayer similarly in drawing 5 R> 5 and drawing 7, it may be made to heat-treat. Moreover, in drawing 5 - drawing 7, it replaces with heat treatment after interlayer formation, or may be made to heat-treat after Pd enveloping layer formation with this.

[0064] By the way, nickel concentration distribution in a base layer is measurable as follows, for example. That is, when nickel exists only near the interface of a base layer and the middle class, it is desirable to measure using Auger electron spectroscopy (AES:Auger Electron Spectroscopy). Moreover, when nickel exists by almost uniform concentration distribution along the thickness direction of a base layer, it is desirable to measure using an electron probe micro analysis method (EPMA:Electron Probe Micro Analysis). Or you may make it measure combining a scanning electron microscope (SEM:Scanning Electron Microscope) and an energy dispersion form X-rays spectroscopic analyzer (EDX:Energy Distersive X-ray spectrometer).

[0065] As mentioned above, although this operation gestalt explained the case where V, and nickel and Pd

were used, it replaces with V, and you may make it use Nb and Ta which have the same property as this, it replaces with nickel, and you may make it use Co which has the same property as this. Also in this case, similarly, since it is applicable, detailed explanation omits the above-mentioned explanation.

[0066] As explained above, the hydrogen permeable film of this operation gestalt With two metal interlayers Lb1 and Lb2 containing the element which was formed in the both sides of two fields, the metal base layer La containing VA group element, and the metal base layer La, respectively, and was chosen from the inside of nickel and Co It was formed in the field in which the two metal middle class' metal base layer is not formed, respectively, and has two metallic-coating layers Lc1 and Lc2 containing Pd. If such structure is adopted, diffusion between the metal base layers and metallic-coating layers which could control the counter diffusion between a metal base layer and the metal middle class, consequently minded the metal middle class can be reduced. Therefore, it becomes possible to reduce the fall of the hydrogen permeation property by diffusion between the metals of a hydrogen permeable film.

[0067] In addition, with this operation gestalt, although the hydrogen permeable film has 5 layer structures of Pd-nickel-V-nickel-Pd, it may have the three-tiered structure of Pd-nickel-V, for example.

[0068] Namely, generally, the hydrogen permeable film was formed at least in one side of the two fields, the metal base layer containing VA group element, and a metal base layer, between two fields, the metal middle class containing the element chosen from the inside of nickel and Co, and the metal middle class, was formed in the field in which the metal base layer is not formed, and should just be equipped with the metallic-coating layer containing Pd.

[0069] In addition, this invention can be carried out in various modes in the range which is not restricted to the above-mentioned operation gestalt and does not deviate from that summary, for example, the following deformation is also possible for it.

[0070] (1) Although the combustion section 240 for processing the carbon monoxide gas generated at the reforming reaction is formed in the downstream of the reforming section 232 with the above-mentioned operation gestalt (drawing 1), it replaces with this and you may make it prepare the shift section and CO oxidation section. In addition, the shift section generates hydrogen gas and the choke damp from carbon monoxide gas and a steam. CO oxidation section oxidizes the carbon monoxide gas which is not processed in the shift section, and generates the choke damp. Thus, when preparing the shift section, you may make it prepare a hydrogen permeable film in the shift section. In addition, if the hydrogen gas obtained in the shift section is made to join the fuel gas discharged from the extract section 236 and a fuel cell 100 is supplied, it will become possible to raise the use effectiveness of hydrogen gas.

[0071] (2) Although the fuel cell system is equipped with the fuel gas feed zone 200 which generates the fuel gas which contains hydrogen gas using a methanol, it is replaced with this and you may make it equipped with the fuel gas feed zone which generates the fuel gas which contains hydrogen gas using other alcohol, natural gas, a gasoline, the ether, an aldehyde, etc. with the above-mentioned operation gestalt. Generally, as a raw material, the various hydrocarbon system compounds which the hydrogen atom contained can be used. Also in this case, if a hydrogen permeable film is used, it will become possible to raise the purity of hydrogen.

[0072] Moreover, although the fuel cell system is equipped with the fuel gas feed zone 200 which generates hydrogen gas by reforming a methanol, it is replaced with this and you may make it equipped with the fuel gas feed zone which obtains hydrogen gas from a hydrogen storing metal alloy, a hydrogen bomb, etc. with the above-mentioned operation gestalt. Also in this case, in order to raise the purity of hydrogen, a hydrogen permeable film is applicable.

[0073] (3) With the above-mentioned operation gestalt, although a hydrogen permeable film 234 is self-supported film, it may be formed on the base material. As a base material, porosity members which can penetrate hydrogen gas, such as an alumina and a sintered metal, can be used.

[0074] (4) Although the above-mentioned operation gestalt explained the case where the hydrogen permeable film of this invention was applied to the fuel cell system which uses the fuel cell of a solid-state macromolecule mold, it is applicable also to the fuel cell system using the fuel cell of other types. Moreover, it is also possible to apply a hydrogen permeable film to a hydrogen refiner.

[Translation done.]

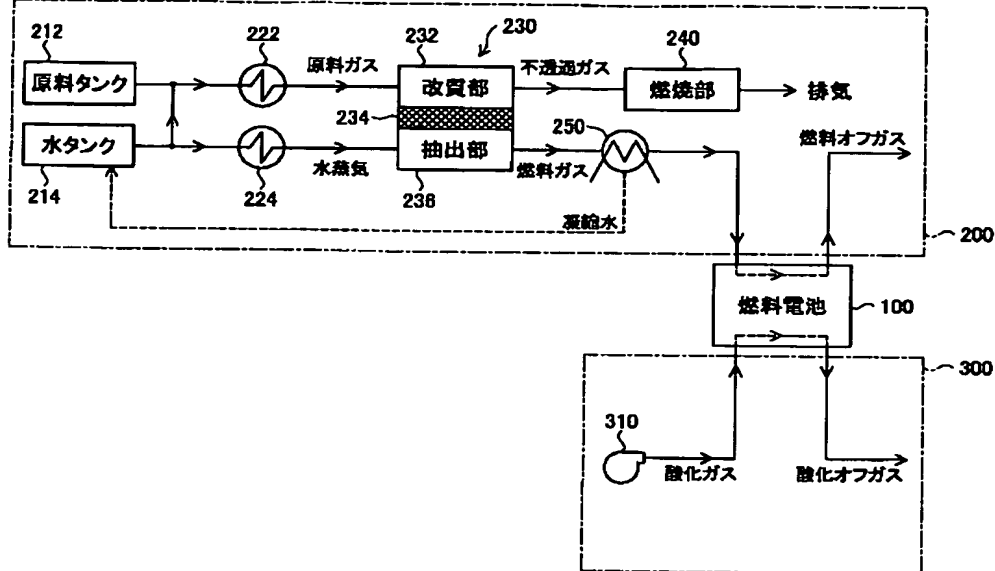
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

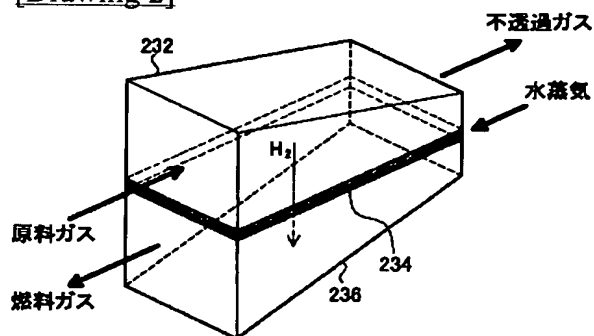
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

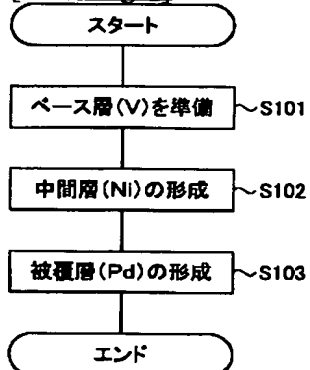
[Drawing 1]



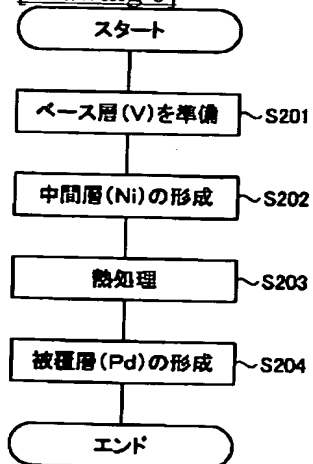
[Drawing 2]



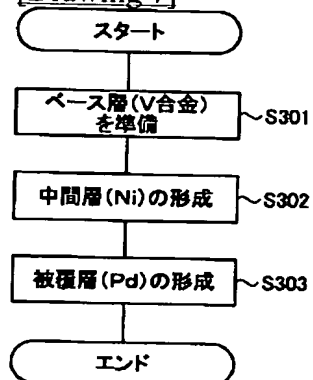
[Drawing 5]



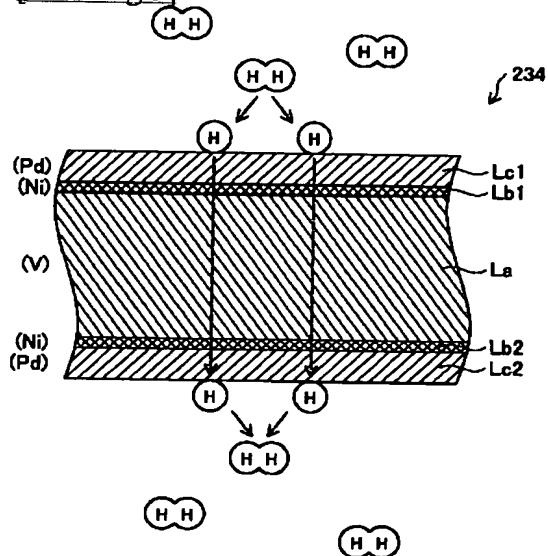
[Drawing 6]



[Drawing 7]

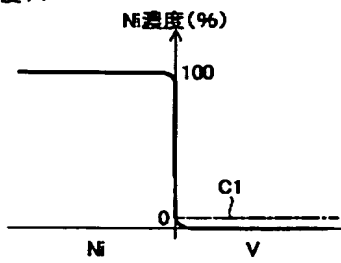


[Drawing 3]

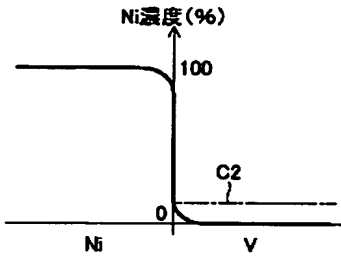


[Drawing 4]

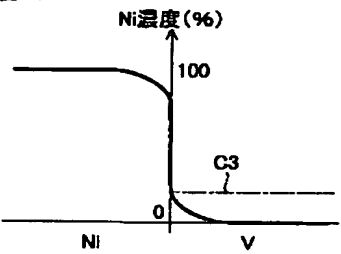
(A) 温度T1



(B) 温度T2



(C) 温度T3



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-112020

(P2003-112020A)

(43) 公開日 平成15年4月15日 (2003.4.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 D 71/02	5 0 0	B 0 1 D 71/02	5 0 0 4 D 0 0 6
53/22		53/22	4 G 0 4 0
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	R 5 H 0 2 7
// C 0 1 B 3/56		C 0 1 B 3/56	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-306598 (P2001-306598)

(22) 出願日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 伊藤 直樹

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 飯島 昌彦

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 110000028

特許業務法人明成国際特許事務所

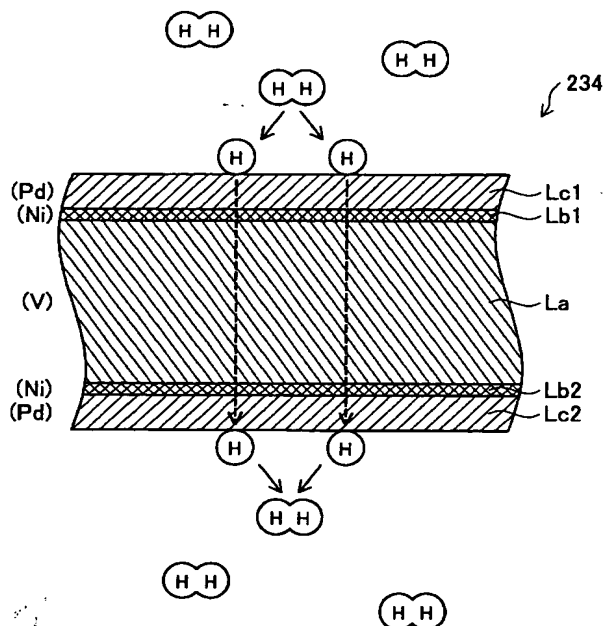
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素透過膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 水素透過膜の金属間の拡散による水素透過特性の低下を低減させることのできる技術を提供する。

【解決手段】 水素透過膜234は、VA族元素を含む金属ベース層Laと、金属ベース層Laの2つの面の双方にそれぞれ形成され、NiとCoとのうちから選択された元素を含む2つの金属中間層Lb1、Lb2と、2つの金属中間層の金属ベース層が形成されていない面にそれぞれ形成され、Pdを含む2つの金属被覆層Lc1、Lc2と、を備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素を選択的に透過させる水素透過膜であって、

V A 族元素を含む金属ベース層と、

前記金属ベース層の 2 つの面のうちの少なくとも一方に形成され、N i (ニッケル) と C o (コバルト) とのうちから選択された元素を含む金属中間層と、

前記金属中間層の 2 つの面のうち、前記金属ベース層が形成されていない面に形成され、P d (パラジウム) を含む金属被覆層と、を備えることを特徴とする水素透過膜。

【請求項 2】 請求項 1 記載の水素透過膜であって、前記金属中間層は、前記金属ベース層の前記 2 つの面の双方にそれぞれ形成されており、

前記金属被覆層は、2 つの前記金属中間層の前記金属ベース層が形成されていない面にそれぞれ形成されている、水素透過膜。

【請求項 3】 請求項 1 記載の水素透過膜であって、前記金属ベース層は、少なくとも前記金属中間層との界面近傍に、前記水素透過膜の使用温度における固溶限以上の前記選択元素を含む、水素透過膜。

【請求項 4】 請求項 3 記載の水素透過膜であって、前記金属ベース層は、厚み方向に沿ってほぼ均一な濃度分布で前記選択元素を含む、水素透過膜。

【請求項 5】 請求項 3 記載の水素透過膜であって、前記金属ベース層は、前記金属中間層との界面付近のみに、前記選択元素を含む、水素透過膜。

【請求項 6】 請求項 1 記載の水素透過膜であって、前記金属中間層は、少なくとも前記金属ベース層との界面近傍に、前記水素透過膜の使用温度における固溶限以上の前記 V A 族元素を含む、水素透過膜。

【請求項 7】 請求項 1 記載の水素透過膜であって、前記 V A 族元素は、V (バナジウム) である、水素透過膜。

【請求項 8】 水素を選択的に透過させる水素透過膜を製造する方法であって、(a) V A 族元素を含む金属ベース層を準備する工程と、(b) 前記金属ベース層の 2 つの面のうちの少なくとも一方に、N i (ニッケル) と C o (コバルト) とのうちから選択された元素を含む金属中間層を形成する工程と、(c) 前記金属中間層の 2 つの面のうち、前記金属ベース層が形成されていない面に、P d (パラジウム) を含む金属被覆層を形成する工程と、を備えることを特徴とする製造方法。

【請求項 9】 請求項 8 記載の製造方法であって、前記工程 (b) は、前記金属ベース層の前記 2 つの面の双方に前記金属中間層をそれぞれ形成する工程を含み、前記工程 (c) は、2 つの前記金属中間層の前記金属ベース層が形成されていない面に前記金属被覆層をそれぞれ形成する工程を含む、製造方法。

【請求項 10】 請求項 8 記載の製造方法であって、

前記工程 (b) は、前記金属ベース層上に前記金属中間層が形成された層群を、前記水素透過膜の使用温度以上の温度で熱処理する工程を含む、製造方法。

【請求項 11】 請求項 8 記載の製造方法であって、前記工程 (a) において準備される前記金属ベース層は、厚み方向に沿ってほぼ均一な濃度分布で前記選択元素を含む、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素透過膜に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池システムは、燃料電池と、燃料電池に水素ガスを含む燃料ガスを供給する燃料ガス供給部と、燃料電池に酸素ガスを含む酸化ガスを供給する酸化ガス供給部と、を備えている。燃料ガスの供給方法には、貯蔵された水素ガスを直接供給する方法と、メタノールなどの炭化水素系化合物から水素ガスを製造して供給する方法とがある。後者の方法を採用する場合には、燃料ガス供給部は、炭化水素系化合物を水素ガスに改質するための改質部を備えている。

【0003】改質部内では、通常、水素ガスとともに、他のガスも生成されている。このため、燃料ガス供給部では、改質部において生成された混合ガスから水素ガスを抽出するために、水素透過膜が用いられる場合がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】特開平 11-276866 号公報では、V (バナジウム) ベース層の両面に P d (パラジウム) 被覆層が形成された水素透過膜が開示されている。しかしながら、この水素透過膜では、V と P d との相互拡散により、水素透過性能が低下してしまうという問題があった。

【0005】また、特開平 7-185277 号公報では、V ベース層と P d 被覆層との間に、S i O₂ 中間層を介在させた水素透過膜が開示されている。この水素透過膜では、V と P d との間の拡散を低減させることができる。しかしながら、S i O₂ などのセラミック中間層は、水素透過性能が低いという問題があった。

【0006】本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、水素透過膜の金属間の拡散による水素透過特性の低下を低減させることのできる技術を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上述の課題の少なくとも一部を解決するため、本発明の装置は、水素を選択的に透過させる水素透過膜であって、V A 族元素を含む金属ベース層と、前記金属ベース層の 2 つの面のうちの少なくとも一方に形成され、N i (ニッケル) と C o (コバルト) とのうちから選択された元

素を含む金属中間層と、前記金属中間層の2つの面のうち、前記金属ベース層が形成されていない面に形成され、Pd（パラジウム）を含む金属被覆層と、を備えることを特徴とする。

【0008】ここで、前記金属中間層は、前記金属ベース層の前記2つの面の双方にそれぞれ形成されており、前記金属被覆層は、2つの前記金属中間層の前記金属ベース層が形成されていない面にそれぞれ形成されているようにしてもよい。

【0009】なお、「VA族」は「5族」とも呼ばれている。

【0010】上記の金属ベース層と金属中間層とは、水素透過膜の使用温度において互いに固溶限を有している。このため、金属ベース層と金属中間層との間の相互拡散を抑制することができ、この結果、金属中間層を介した金属ベース層と金属被覆層との間の拡散を低減させることができる。したがって、水素透過膜の金属間の拡散による水素透過特性の低下を低減させることが可能となる。

【0011】上記の装置において、前記金属ベース層は、少なくとも前記金属中間層との界面近傍に、前記水素透過膜の使用温度における固溶限以上の前記選択元素を含むことが好ましい。

【0012】ここで、「固溶限」とは、ある温度において、第1の元素で構成される固体中に添加可能な第2の元素の最大濃度（飽和濃度）を意味し、固溶限は、温度と2つの元素の種類とに応じて異なる。

【0013】金属ベース層内に上記のように選択元素が拡散している場合には、水素透過膜の以降の使用によって、金属ベース層内に選択元素が拡散するのを抑制することができる。このため、水素透過性能が経時的に低下することを抑制することが可能となる。

【0014】なお、前記金属ベース層は、厚み方向に沿ってほぼ均一な濃度分布で前記選択元素を含んでいてもよいし、前記金属中間層との界面付近のみに、前記選択元素を含んでいてもよい。ここで、厚み方向に沿ってほぼ均一な濃度分布とは、金属ベース層内の各領域における選択元素の濃度値が、最大の濃度値の約90%以上となる分布を意味している。

【0015】上記の装置において、前記金属中間層は、少なくとも前記金属ベース層との界面近傍に、前記水素透過膜の使用温度における固溶限以上の前記VA族元素を含むことが好ましい。

【0016】金属中間層内に上記のようにVA族元素が拡散している場合には、水素透過膜の以降の使用によって、金属中間層内にVA族元素が拡散するのを抑制することができる。このため、水素透過性能が経時的に低下することを抑制することが可能となる。

【0017】なお、前記VA族元素は、V（バナジウム）であることが好ましい。これに代えて、Nb（ニオ

ブ）やTa（タンタル）を用いることも可能である。

【0018】本発明の方法は、水素を選択的に透過させる水素透過膜を製造する方法であって、（a）VA族元素を含む金属ベース層を準備する工程と、（b）前記金属ベース層の2つの面のうちの少なくとも一方に、Ni（ニッケル）とCo（コバルト）とのうちから選択された元素を含む金属中間層を形成する工程と、（c）前記金属中間層の2つの面のうち、前記金属ベース層が形成されていない面に、Pd（パラジウム）を含む金属被覆層を形成する工程と、を備えることを特徴とする。

【0019】ここで、前記工程（b）は、前記金属ベース層の前記2つの面の双方に前記金属中間層をそれぞれ形成する工程を含み、前記工程（c）は、2つの前記金属中間層の前記金属ベース層が形成されていない面に前記金属被覆層をそれぞれ形成する工程を含んでいてもよい。

【0020】この方法を採用すれば、本発明の装置である水素透過膜を製造することができる。

【0021】上記の方法において、前記工程（b）は、前記金属ベース層上に前記金属中間層が形成された層群を、前記水素透過膜の使用温度以上の温度で熱処理する工程を含むことが好ましい。

【0022】こうすれば、金属ベース層は、少なくとも金属中間層との界面近傍に、水素透過膜の使用温度における固溶限以上の選択元素を含むことになる。また、金属中間層は、少なくとも金属ベース層との界面近傍に、水素透過膜の使用温度における固溶限以上のVA族元素を含むことになる。したがって、水素透過膜を使用する際に、金属ベース層内に選択元素が拡散するのを抑制することができるとともに、金属中間層内にVA族元素が拡散するのを抑制することができる。このため、水素透過性能が経時的に低下することを抑制することが可能となる。

【0023】あるいは、上記の方法において、前記工程（a）において準備される前記金属ベース層は、厚み方向に沿ってほぼ均一な濃度分布で前記選択元素を含むようにしてもよい。

【0024】このような金属ベース層を準備すれば、水素透過膜を使用する際に、金属ベース層内に選択元素が拡散するのを抑制することができ、この結果、水素透過性能が経時的に低下することを抑制することが可能となる。

【0025】

【発明の他の態様】この発明は、水素透過膜を用いた燃料電池システムや、該燃料電池システムを搭載した移動体などの装置、水素透過膜を用いた水素精製装置、等の種々の態様で実現することができる。

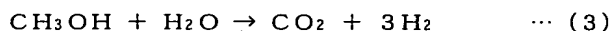
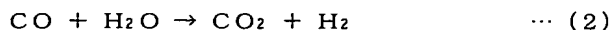
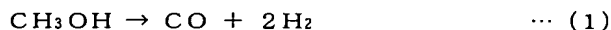
【0026】

【発明の実施の形態】A. 燃料電池システム：次に、本発明の実施の形態を説明する。図1は、本発明の実施形

態における燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。この燃料電池システムは、燃料電池 100 と、燃料電池に水素ガスを含む燃料ガスを供給する燃料ガス供給部 200 と、燃料電池に酸素ガスを含む酸化ガスを供給する酸化ガス供給部 300 と、を備えている。なお、燃料電池 100 は、比較的小型で発電効率に優れる固体高分子型の燃料電池である。

【0027】燃料ガス供給部 200 (図 1) は、水素ガスを含む燃料ガスを生成して燃料電池 100 に供給する。燃料ガス供給部 200 は、原料タンク 212 と、水タンク 214 と、2つの蒸発器 222, 224 と、燃料ガス生成部 230 と、燃焼部 240 と、凝縮器 250 とを備えている。なお、原料タンク 212 には、メタノールが貯蔵されている。

【0028】第 1 の蒸発器 222 は、原料タンク 212 および水タンク 214 から導入された混合液を気化して、原料および水の混合ガス (以下、「原料ガス」と呼ぶ) を燃料ガス生成部 230 に供給する。第 2 の蒸発器 224 は、水タンク 214 から導入された水を気化し



【0032】水素透過膜 234 は、改質部 232 内部に含まれる混合ガス (すなわち、原料ガスや、一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス、水素ガスなど) から水素ガスを選択的に透過させることにより、水素ガスを分離する。なお、水素透過膜 234 については、さらに、後述する。

【0033】抽出部 236 は、供給された水蒸気を用いて、水素透過膜 234 における水素ガスの透過を促進させる。すなわち、改質部 232 において生成された水素ガスは、改質部 232 と抽出部 236 との水素分圧差に応じて、水素透過膜 234 を透過する。そこで、本実施形態では、抽出部 236 に水蒸気を順次供給することにより、抽出部 236 の水素分圧を、改質部 232 の水素分圧よりも低く設定している。

【0034】また、本実施形態では、抽出部 236 の全圧は、改質部 232 の全圧よりも高く設定されている。これは、抽出部 236 で得られる燃料ガス中に一酸化炭素ガスが混入しないようにするためである。すなわち、燃料ガス中に一酸化炭素ガスが混入していると、燃料電池 100 内の触媒が一酸化炭素ガスにより被毒して、安定した電気化学反応が阻害される。しかしながら、抽出部 236 と改質部 232 との全圧を上記のように設定すれば、水素透過膜 234 にピンホールが存在する場合でも、改質部 232 内部の一酸化炭素ガスが抽出部 236 にリークするのを抑制することができる。また、水素透過膜 234 のピンホールを介して、抽出部 236 から改質部 232 に水蒸気がリークすれば、リークした水蒸気を改質反応 (式 (3)) に用いることができる。なお、

て、水蒸気を燃料ガス生成部 230 に供給する。

【0029】燃料ガス生成部 230 は、改質部 232 と、水素透過膜 234 と、抽出部 236 とを備えている。図 2 は、燃料ガス生成部 230 の一例を示す説明図である。図示するように、燃料ガス生成部 230 は、一体化されており、水素透過膜 234 は、改質部 232 と抽出部 236 とに挟まれている。改質部 232 には、第 1 の蒸発器 222 から原料ガスが供給されており、抽出部 236 には、第 2 の蒸発器 224 から水蒸気が供給されている。

【0030】改質部 232 は、改質反応を進行させる触媒を担持している。触媒としては、例えば、CuO-ZnO 系触媒や、Cu-ZnO 系触媒を用いることができる。改質部 232 では、次の式 (1)、式 (2) に示す化学反応 (改質反応) が順次進行し、水素ガスを含む混合ガスが生成される。そして、改質部全体では、式 (3) に示す改質反応が進行する。

【0031】

水素透過膜 234 にピンホールが存在しない場合には、改質部 232 の全圧を抽出部 236 の全圧よりも高く設定して、水素ガスの分離効率を向上させることが好ましい。

【0035】さらに、本実施形態では、図 2 に示すように、改質部 232 および抽出部 236 内で、原料ガスと水蒸気とは、対向するように流れている。改質部 232 内の水素分圧は、改質反応が進行している下流側ほど高い。一方、抽出部 236 内の水素分圧は、水素ガスの抽出があまり進行していない上流側ほど低い。図 2 に示すように原料ガスと水蒸気との流れを対向させる場合には、改質部 232 の下流側部分は、水素透過膜 234 を介して、抽出部 236 の上流側部分と隣接する。このとき、改質部 232 の下流側部分 (すなわち、抽出部 236 の上流側部分) における水素分圧差はかなり大きくなるので、水素ガスを効率よく分離することができる。

【0036】改質部 232 から排出される不透過ガス (すなわち、水素透過膜 234 を透過しなかったガス) は、燃焼部 240 (図 1) において酸化される。具体的には、一酸化炭素ガスは酸化されて二酸化炭素ガスになり、水素ガスは酸化されて水蒸気になる。これにより、不透過ガスに含まれる一酸化炭素ガスの大気への放出を防止することができる。

【0037】抽出部 236 から排出された燃料ガスは、凝縮器 250 に供給される。凝縮器 250 は、燃料ガスに含まれる水蒸気を凝縮して除去した後、燃料ガスを燃料電池 100 に供給する。なお、凝縮器 250 で得られる凝縮水は、水タンク 214 に戻される。

【0038】酸化ガス供給部300（図1）は、プロウ310を備えており、酸素ガスを含む酸化ガス（空気）を燃料電池100に供給する。

【0039】燃料電池100は、燃料ガス供給部200から供給された燃料ガスと、酸化ガス供給部から供給された酸化ガスと、を用いて発電する。

【0040】B. 水素透過膜：

B-1. 水素透過膜の構造：図3は、図1に示す水素透過膜234の断面を模式的に示す説明図である。図示するように、水素透過膜234は、5層構造を有している。具体的には、水素透過膜は、1つの金属ベース層Laと、金属ベース層の両面に形成された2つの金属中間層Lb1、Lb2と、各金属中間層の外面に形成された2つの金属被覆層Lc1、Lc2と、を備えている。なお、金属ベース層と金属中間層と金属被覆層とは、例えば、約20 μ m、約0.1 μ m、約0.3 μ mの厚みでそれぞれ形成される。

【0041】金属ベース層Laは、VA族元素を含んでいる。VA族元素としては、V（バナジウム）や、Nb（ニオブ）、Ta（タンタル）を利用できる。金属中間層Lb1、Lb2は、Ni（ニッケル）とCo（コバルト）とのうちから選択された元素を含んでいる。金属被覆層Lc1、Lc2は、Pd（パラジウム）を含んでいる。

【0042】以下では、金属ベース層LaがVで構成され、金属中間層Lb1、Lb2がNiで構成され、金属被覆層Lc1、Lc2がPdで構成される場合を例に説明する。

【0043】水素分子は、図3に示すような過程で、水素透過膜234を透過すると考えられている。すなわち、水素分子は、まず、第1のPd被覆層Lc1において2つの水素原子に解離する。解離した水素原子は、各層Lc1、Lb1、La、Lb2、Lc2を順次透過する。そして、透過した2つの水素原子は、第2のPd被覆層Lc2において再結合し、水素分子となる。

【0044】この説明から分かるように、金属被覆層Lc1、Lc2を構成するPdは、水素の解離・再結合を促進させる触媒機能を有するとともに、水素を透過させる機能を有している。また、金属中間層Lb1、Lb2を構成するNiと金属ベース層Laを構成するVとは、水素を透過させる機能を有している。なお、Vの水素透過性能は、Pdの水素透過性能よりもかなり優れている。

【0045】ところで、前述のように、従来の水素透過膜、すなわち、Vベース層の両面にPd被覆層が形成された水素透過膜を用いる場合には、VとPdとが次第に相互に拡散することにより、水素透過膜の水素透過性能が経時的に低下してしまうという問題がある。また、Vベース層とPd被覆層との間にセラミック中間層が形成された水素透過膜を用いる場合には、VとPdとの間の

拡散を低減させることができるが、水素透過膜の水素透過性能が低くなるという問題がある。これは、セラミック中間層は、分子状態の水素のみを透過させるためである。すなわち、水素がセラミック中間層を透過する前には、一旦再結合し、透過した後は、再度解離する必要がある。さらに、セラミックと金属とを接合する場合には、製造が比較的困難であるとともに、熱膨張率の相違により水素透過膜に割れ等が発生し易いという問題もある。

【0046】そこで、本実施形態では、図3に示すように、Vベース層LaとPd被覆層Lc1、Lc2との間にNi中間層Lb1、Lb2を介在させている。

【0047】ベース層と中間層とを構成するVとNiとは、ある温度（約700～約1000℃）以下では、互いに固溶限を有する。すなわち、Vベース層中へのNiの固溶度は限られており、Ni中間層中へのVの固溶度も限られている。このため、VとNiとの相互拡散は、抑制される。

【0048】なお、「固溶限」とは、ある温度において、第1の元素で構成される固体中に添加可能な第2の元素の最大濃度（飽和濃度）を意味する。固溶限は、温度と、2つの元素の種類と、に応じて異なる。

【0049】中間層と被覆層とを構成するNiとPdとは、ある程度相互に拡散する。しかしながら、Niは、Pdと同様に、水素を透過させる機能とともに、水素の解離・再結合を促進させる触媒機能を有している。このため、NiとPdとの相互拡散によって、水素透過性能はあまり低下しない。

【0050】なお、VとPdとが接合されている場合には、水素存在下において、VのPd中への拡散が加速することが報告されている（Journal of Membrane Science 107, (1995) pp147-153）。しかしながら、本実施形態では、Vベース層とPd被覆層との間にNi中間層を介在させている。このため、水素存在下においても、VのNi中間層を介したPd被覆層中への拡散は、かなり抑制される。一方、NiとPdとは、ある程度相互に拡散するため、PdのNi中間層を介したVベース層中への拡散は、起こり得る。しかしながら、この拡散は比較的小さいため、水素透過膜の水素透過性能はあまり低下しないと考えられる。

【0051】このように、Vベース層とPd被覆層との間にNi中間層を介在させれば、Vベース層とNi中間層との間の相互拡散を抑制することができ、この結果、Ni中間層を介したVベース層とPd被覆層との間の拡散を低減させることができる。したがって、水素透過膜の金属間の拡散による水素透過特性の低下を低減させることが可能となる。

【0052】前述のように、VとNiとの固溶限は、温度に応じて異なっている。具体的には、固溶限は、温度が高くなるほど大きくなる。水素透過膜は、比較的高い

温度（例えば、約300～約500℃）で使用されることが多い。このため、水素透過膜の使用を開始すると、その使用温度に応じて、VとNiとの相互拡散が起こり、水素透過膜の水素透過性能が経時的に変化（低下）する。このため、水素透過膜の使用を開始する前に、Vベース層は、Ni中間層との界面近傍に、使用温度における固溶限（飽和濃度）以上のNiを含んだ状態であることが好ましい。

【0053】図4は、Vベース層とNi中間層との界面近傍におけるNi濃度分布を模式的に示す説明図である。

【0054】図4（A）は、温度T1（ほぼ常温）におけるNi濃度分布を示している。温度T1におけるNiのV中への固溶限C1はかなり低いため、温度T1では、NiはVベース層内にあまり拡散していない。

【0055】図4（B）は、温度T2（水素透過膜の使用温度：例えば、約400℃）におけるNi濃度分布を示している。温度T2におけるNiのV中への固溶限C2は、温度T1における固溶限C1よりも大きい。このため、Niは、Vベース層内に比較的多く拡散している。

【0056】図4（C）は、温度T3（水素透過膜の使用温度よりも高い温度：例えば、約500℃）におけるNi濃度分布を示している。温度T3における固溶限C3は、温度T2における固溶限C2よりも大きい。このため、Niは、Vベース層内に最も多く拡散している。

【0057】なお、図4（A）～（C）は、水素透過膜を各温度T1～T3で比較的短い期間、熱処理したときの分布を示している。ここで、熱処理とは、広義の熱処理を意味し、常温で所定期間置く処理も含んでいる。Vベース層内において、界面近傍のNi濃度は、固溶限C1～C3とほぼ等しくなっている。そして、Vベース層内のNi濃度分布は、厚み方向に沿って次第に小さくなっている。すなわち、Vベース層は、界面付近のみにNiを含んでいる。ただし、水素透過膜を各温度T1～T3で無限に長い期間熱処理すれば、Vベース層内の厚み方向に沿ったNi濃度分布は、図中一点鎖線で示すように、各固溶限C1～C3にほぼ等しい濃度でほぼ均一となると考えられる。

【0058】上記の説明から分かるように、図4

（B）、（C）に示すように、予め、水素透過膜の使用温度以上の温度T2、T3で熱処理すれば、Vベース層は、Ni中間層との界面近傍に、使用温度における固溶限（飽和濃度）以上のNiを含んだ状態となる。こうすれば、水素透過膜の使用開始以降において、Vベース層内にNiがさらに拡散するのを抑制することができるので、水素透過膜の水素透過性能が経時的に低下することを抑制することが可能となる。

【0059】なお、図4では、Vベース層とNi中間層との界面近傍におけるNi濃度分布について説明した

が、V濃度分布についても同様である。すなわち、水素透過膜の使用開始前に、Ni中間層が、Vベース層との界面近傍に、使用温度における固溶限（飽和濃度）以上のVを含んでいれば、使用開始以降の水素透過性能の経時的な低下を抑制することが可能となる。

【0060】B-2. 水素透過膜の製造方法：図5は、水素透過膜の第1の作製手順を示すフローチャートである。ステップS101では、Vで構成されるベース層（箔）が準備される。Vベース層は、アルカリ溶液でエッチングされ、表面に形成された酸化膜等の不純物が除去される。このようにすれば、不純物が残存することに起因する水素透過膜の水素透過性能の低下を低減させることができる。ステップS102では、Vベース層の両面に、Niで構成される2つの中間層が形成される。Ni中間層は、例えば、無電界めっきや、電気めっきによって形成可能である。ステップS103では、各Ni中間層の外面に、Pdで構成される2つの被覆層が形成される。Pd被覆層は、例えば、無電界めっきや、電気めっきによって形成可能である。このようにすれば、図4（A）に示すようなNi濃度分布を有する水素透過膜が形成される。

【0061】図6は、水素透過膜の第2の作製手順を示すフローチャートである。なお、図6のステップS201、S202、S204は、図5のステップS101、S102、S103と同じである。ステップS203では、Vベース層の両面にNi中間層が形成された状態で、熱処理が施される。具体的には、窒素雰囲気において、水素透過膜の使用温度以上の温度で、熱処理が実施される。なお、熱処理の温度は、例えば、使用温度よりも約0～約100℃高く設定され、熱処理の時間は、例えば、約24時間に設定される。これにより、Vベース層内の界面近傍では、Niが熱処理温度における固溶限まで拡散する。こうすれば、図4（B）、（C）に示すようなNi濃度分布を有する水素透過膜が形成される。

【0062】図7は、水素透過膜の第3の作製手順を示すフローチャートである。なお、図7のステップS302、S303は、図5のステップS102、S103と同じである。ステップS301では、V内に水素透過膜の使用温度における固溶限以上のNiを含むV合金ベース層（箔）が準備される。なお、V合金ベース層は、例えば、合金固有の温度に加熱した後に急冷し、圧延することによって容易に得ることができる。このように急冷することにより、NiがV内に析出せずに、固溶した状態のV合金を得ることができる。こうすれば、図4

（B）、（C）に一点鎖線で示すようなNi濃度分布を有するV合金ベース層、すなわち、厚み方向に沿ってほぼ均一なNi濃度分布を有するV合金ベース層を含む水素透過膜が形成される。ここで、厚み方向に沿ってほぼ均一なNi濃度分布とは、ベース層内の各領域におけるNi濃度値が、最大のNi濃度値の約90%以上となる

分布を意味している。

【0063】なお、図6では、Ni中間層を形成した後熱処理が実施されている(ステップS203)が、図5、図7においても同様に、Ni中間層を形成した後熱処理を実施するようにしてもよい。また、図5～図7において、中間層形成後の熱処理に代えて、または、これと共に、Pd被覆層形成後に熱処理を実施するようにしてもよい。

【0064】ところで、ベース層内のNi濃度分布は、例えば、以下のように測定可能である。すなわち、ベース層と中間層との界面付近にのみNiが存在する場合には、オージェ電子分光法(AES: Auger Electron Spectroscopy)を用いて測定することが好ましい。また、ベース層の厚み方向に沿ってほぼ均一な濃度分布でNiが存在する場合には、電子プローブマイクロ分析法(EPMA: Electron Probe Micro Analysis)を用いて測定することが好ましい。あるいは、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)とエネルギー分散形X線分析装置(EDX: Energy Dispersive X-ray spectrometer)とを組み合わせ測定するようにしてもよい。

【0065】以上、本実施形態では、VとNiとPdとを用いる場合について説明したが、Vに代えて、これと同様の性質を有するNbやTaを用いるようにしてもよいし、Niに代えて、これと同様の性質を有するCoを用いるようにしてもよい。この場合にも、上記の説明を同様に適用可能であるため、詳細な説明は省略する。

【0066】以上説明したように、本実施形態の水素透過膜は、VA族元素を含む金属ベース層Laと、金属ベース層Laの2つの面の双方にそれぞれ形成され、NiとCoとのうちから選択された元素を含む2つの金属中間層Lb1、Lb2と、2つの金属中間層の金属ベース層が形成されていない面にそれぞれ形成され、Pdを含む2つの金属被覆層Lc1、Lc2と、を備えている。このような構造を採用すれば、金属ベース層と金属中間層との間の相互拡散を抑制することができ、この結果、金属中間層を介した金属ベース層と金属被覆層との間の拡散を低減させることができる。したがって、水素透過膜の金属間の拡散による水素透過特性の低下を低減させることが可能となる。

【0067】なお、本実施形態では、水素透過膜は、Pd-Ni-V-Ni-Pdの5層構造を有しているが、例えば、Pd-Ni-Vの3層構造を有していてもよい。

【0068】すなわち、一般に、水素透過膜は、VA族元素を含む金属ベース層と、金属ベース層の2つの面のうちの少なくとも一方に形成され、NiとCoとのうちから選択された元素を含む金属中間層と、金属中間層の2つの面のうち、金属ベース層が形成されていない面に形成され、Pdを含む金属被覆層と、を備えていればよ

い。

【0069】なお、この発明は上記の実施形態に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能であり、例えば次のような変形も可能である。

【0070】(1)上記実施形態(図1)では、改質部232の下流側には、改質反応で生成された一酸化炭素ガスを処理するための燃焼部240が設けられているが、これに代えて、シフト部とCO酸化部とを設けるようにしてもよい。なお、シフト部は、一酸化炭素ガスと水蒸気とから水素ガスと二酸化炭素ガスを生成する。CO酸化部は、シフト部で処理されない一酸化炭素ガスを酸化して、二酸化炭素ガスを生成する。このようにシフト部を設ける場合には、シフト部に水素透過膜を設けるようにしてもよい。なお、シフト部で得られる水素ガスを抽出部236から排出される燃料ガスと合流させて、燃料電池100に供給すれば、水素ガスの利用効率を向上させることが可能となる。

【0071】(2)上記実施形態では、燃料電池システムは、メタノールを用いて水素ガスを含む燃料ガスを生成する燃料ガス供給部200を備えているが、これに代えて、他のアルコールや、天然ガス、ガソリン、エーテル、アルデヒドなどを用いて水素ガスを含む燃料ガスを生成する燃料ガス供給部を備えるようにしてもよい。一般に、原料としては、水素原子が含有された種々の炭化水素系化合物を用いることができる。このような場合にも、水素透過膜を用いれば、水素の純度を向上させることが可能となる。

【0072】また、上記実施形態では、燃料電池システムは、メタノールを改質することにより水素ガスを生成する燃料ガス供給部200を備えているが、これに代えて、水素吸蔵合金や水素ポンプなどから水素ガスを得る燃料ガス供給部を備えるようにしてもよい。このような場合にも、水素の純度を向上させるために、水素透過膜を適用可能である。

【0073】(3)上記実施形態では、水素透過膜234は、自立膜であるが、基材上に形成されていてもよい。基材としては、水素ガスが透過可能なアルミナや焼結金属などの多孔質部材を用いることができる。

【0074】(4)上記実施形態では、固体高分子型の燃料電池を用いる燃料電池システムに本発明の水素透過膜を適用する場合について説明したが、他のタイプの燃料電池を用いる燃料電池システムにも適用可能である。また、水素透過膜を水素精製装置に適用することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態における燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。

【図2】燃料ガス生成部230の一例を示す説明図である。

【図3】図1に示す水素透過膜234の断面を模式的に示す説明図である。

【図4】Vベース層とNi中間層との界面近傍におけるNi濃度分布を模式的に示す説明図である。

【図5】水素透過膜の第1の作製手順を示すフローチャートである。

【図6】水素透過膜の第2の作製手順を示すフローチャートである。

【図7】水素透過膜の第3の作製手順を示すフローチャートである。

【符号の説明】

100…燃料電池

200…燃料ガス供給部

212…原料タンク

214…水タンク

222, 224…蒸発器

230…燃料ガス生成部

232…改質部

234…水素透過膜

236…抽出部

240…燃焼部

250…凝縮器

300…酸化ガス供給部

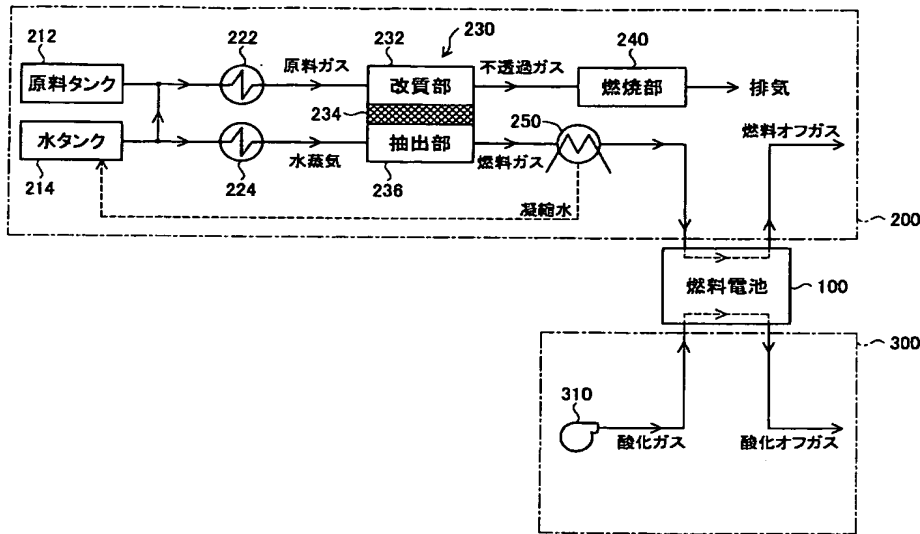
310…ブロワ

La…ベース層

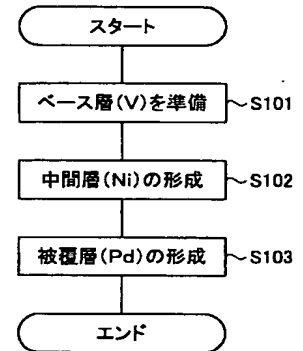
Lb1, Lb2…中間層

Lc1, Lc2…被覆層

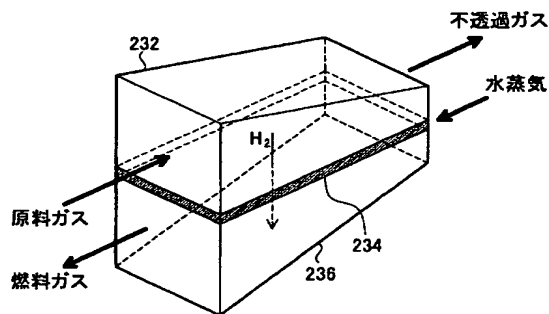
【図1】



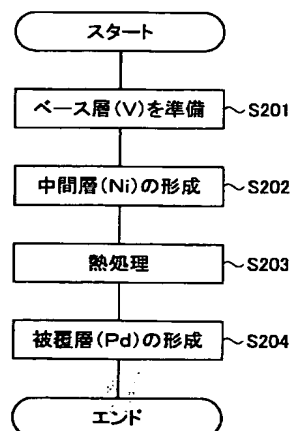
【図5】



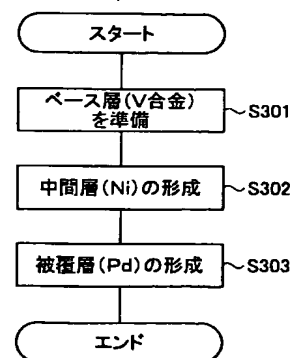
【図2】



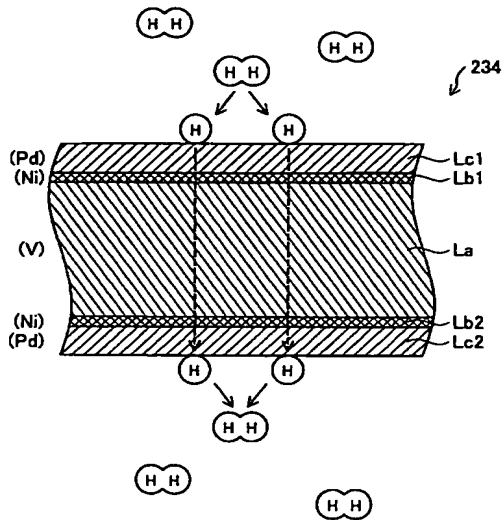
【図6】



【図7】

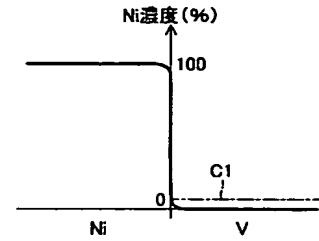


【図3】

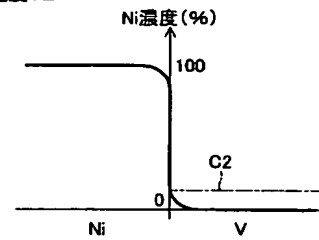


【図4】

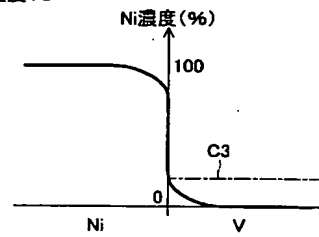
(A) 温度T1



(B) 温度T2



(C) 温度T3



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA06 MC03X NA45
 NA50 NA51 PA03 PB18 PB66
 PC80
 4G040 FA06 FC01 FD04 FD06 FE01
 5H027 AA02 BA01 BA16